

ESTUDO TERMODINÂMICO DA RECUPERAÇÃO DE COBRE UTILIZANDO RESINA QUELANTE PARA DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO FERRO

Amilton Barbosa Botelho Junior ¹
Jorge Alberto Soares Tenório ¹

Resumo

Um dos maiores problemas na recuperação de metais a partir do minério laterítico de níquel é a presença de Fe(III), em concentrações superiores a 55%, o que prejudica técnicas de separação no processo hidrometalúrgico. Estudos cinéticos mostram que, a recuperação de metais é maior para o ferro presente na solução no estado de oxidação +2 do que para ferro no estado de oxidação +3. Contudo, estudos termodinâmicos para avaliar o efeito do estado de oxidação do ferro no processo de separação são pouco explorados na literatura. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo estudar a termodinâmica no processo de recuperação de cobre utilizando a técnica de troca-iônica utilizando resina quelante. O efeito da temperatura foi avaliado entre 25°C e 60°C. As amostras foram analisadas através de espectroscopia de raios-X. Resultados mostram que a recuperação do cobre foi maior para solução com presença de Fe(II), e que a temperatura diminuiu a eficiência de recuperação de cobre.

Palavras-chave: Fe(III); Fe(II); Resina iminodiacetato.

THERMODYNAMIC STUDY OF COPPER RECOVERY USING CHELATING RESIN FOR DIFFERENTS IRON OXYDATION STATES

Abstract

The main problem of metals recovery from nickel laterite ore is the presence of Fe(III), in concentrations higher than 55%, which harms separation techniques in hydrometallurgical process. Kinetics studies shows that metals recovery is higher when iron is present in solution in oxidation state +2 than iron in oxidation state +3. However, thermodynamics studies to evaluate the effect of iron oxidation state in separation process is little explored in the literature. Therefore, the aim of this work is to study thermodynamics in the recovery process of copper using ion exchange technique by chelating resin. The effect of temperature was studied between 25°C and 60°C, and samples were analyzed in X-ray spectroscopy. Results shows that copper recovery was higher for solution with Fe(II), and temperature decreased the recovery copper effectiveness.

Keywords: Fe(III); Fe(II); Iminodiacetate resin.

I INTRODUÇÃO

As reservas de níquel podem ser encontradas na forma de minério sulfetado ou minério laterítico. O minério laterítico corresponde a cerca de 72% de toda a reserva de níquel no mundo, mas corresponde apenas a 40% da produção global, devido ao baixo teor de níquel presente no minério [1]. Com o aumento global no consumo de níquel, processos estão sendo desenvolvidos para aumentar a eficiência no processo de extração de metais a partir deste minério [2-4].

Após a etapa de lixiviação do minério laterítico de níquel, na qual pode-se obter também cobalto e cobre, etapas de purificação e separação são necessárias para obtenção dos metais de maior interesse econômico [5,6]. Entre as técnicas que podem ser utilizadas, destaca-se a troca-iônica, que pode ser definida como a troca entre os íons presentes na solução e o trocador de íons, que pode ser uma resina (sólida) ou extratante orgânico (líquido) [7,8]. As resinas de troca-iônica são separadas em dois grupos: catiônicas e aniônicas, e há também

¹Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: amilton.junior@usp.br



o subgrupo das resinas quelantes, nas quais as ligações entre os íons do grupo funcional da resina e os íons presentes na solução são realizadas através de ligações coordenadas [9-11].

Um dos principais problemas da recuperação de metais de lixiviado de níquel laterítico por troca-iônica é a presença do ferro, sobretudo na forma de Fe(III). Jiménez Correa et al. [12] estudou a separação de ferro do lixiviado de níquel laterítico por precipitação, e foi verificado que o ferro pode ser removido da solução em pH acima de 3,00, mas ocorre a co-precipitação de cobre e cobalto [12]. Botelho et al. [11] estudou a cinética da recuperação de cobre por resina quelante, no qual o efeito do estado de oxidação do ferro – Fe(III) ou Fe(II) – foi avaliado, onde verificou-se que a obtenção do cobre foi maior para solução com Fe(II) do que em Fe(III) [10].

Outros estudos abordam a influência do estado de oxidação do ferro na adsorção de metais por resina quelantes. Porém, estudos termodinâmicos ainda são pouco explorados [2, 13-17]. A partir disso, o presente trabalho teve por objetivo o estudo termodinâmico da recuperação de cobre de lixiviado de níquel laterítico por resina quelante. A primeira solução estudada foi preparada com o íon Fe(III) e a segunda preparada com Fe(II), e o efeito da temperatura foi estudado entre 25°C e 60°C. Amostras antes e após o processo de troca-iônica foram analisadas em ICP-OES.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Soluções sintéticas foram preparadas utilizando sais de sulfato dos metais que compõe a solução sintética. Estes sais foram escolhidos, pois a solução real vem de um processo de lixiviação com ácido sulfúrico. Os sais foram, então, dissolvidos em água deionizada, e as concentrações estão apresentadas na Tabela 1. O pH da solução sintética foi ajustado utilizando hidróxido de sódio 1 mol/L até pH 2,00. Duas soluções sintéticas de lixiviado de níquel laterítico foram estudadas: a primeira foi preparada utilizando sulfato de Fe(III) e a segunda, sulfato de Fe(II). Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. A resina quelante estudada foi a Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, matriz de poliestireno reticulado e densidade 1,17g/mL [18]. A Figura 1 apresenta o grupo funcional iminodiacetato, com dois grupos carboxílicos ligados ao grupo amina [19].

2.2 Metodologia

Antes dos ensaios de troca-iônica, a resina foi lavada seguindo a sequência ácido-água deionizada-base-água deionizada por três vezes, utilizando ácido clorídrico 6mol/L e hidróxido de sódio 2mol/L, para remoção de impurezas [8].

Após realizada a lavagem, utilizou-se ácido sulfúrico 1 mol/L para condicionar a resina com íons H⁺. A resina foi então filtrada e seca em estufa a 60°C por 24 horas.

Nos ensaios de troca-iônica, 100mL de solução foi colocada em um erlenmeyer de 250mL com 1 mL (1,17g) de resina. O erlenmeyer foi, então, colocado em agitador tipo shaker com controle de temperatura e agitação de 200rpm durante 120min. O efeito da temperatura foi estudado entre 25°C e 60°C. Após o processo de troca-iônica, a resina foi separada da solução por filtração simples e amostras antes e após o processo foram analisadas através de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES - Modelo 710 Series Agilent).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a porcentagem de metais adsorvidos pela resina para as temperaturas 25°C, 35°C, 45°C e 60°C nas duas soluções estudadas. A Equação 1 apresenta o cálculo utilizado para quantificar a porcentagem

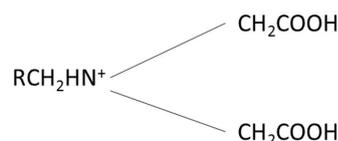


Figura 1. Grupo funcional da resina quelante Lewatit TP 207 [18].

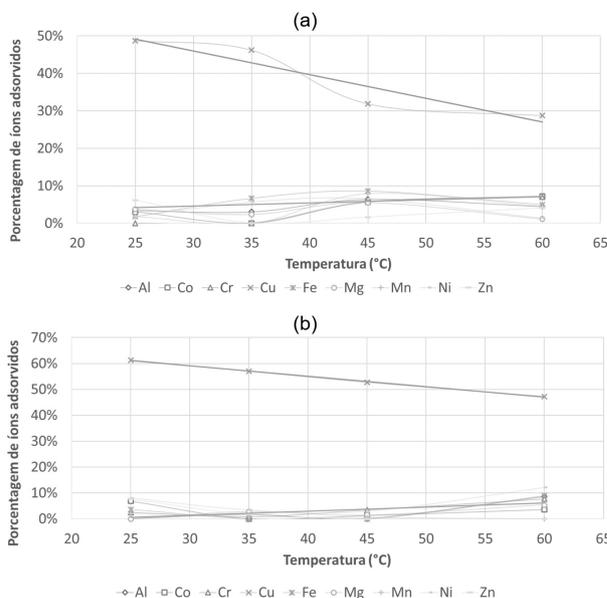


Figura 2. Porcentagem de metais adsorvidos pela resina quelante com o aumento da temperatura para as soluções (a) com Fe(III) e (b) com Fe(II).

Tabela 1. Composição das soluções sintéticas, em mg/L

Metais	Al(III)	Co(II)	Cu(II)	Cr(II)	Fe(III) ou Fe(II)	Mg(II)	Mn(II)	Ni(II)	Zn(II)
Conc. mg/L	4101,5	78,1	146,9	195,2	18713,5	7774,5	397,2	2434,2	36,7

de metais adsorvidos pela resina, no qual q_t é a capacidade da resina de adsorção no equilíbrio em massa de íon metálico por massa de resina (mg/g), C_0 e C_t são as concentrações dos íons no tempo 0 e no tempo t (mg/L), V é o volume do licor (L) e m é massa de resina (g) [20].

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

O cobre foi o metal com maior porcentagem adsorvida dentre os metais presentes na solução em todas as temperaturas estudadas, sendo que 48,72% deste íon foi adsorvido na solução com presença de Fe(III), a 25°C, enquanto que em solução com presença de Fe(II) a porcentagem de recuperação foi de 61,32%, na mesma temperatura [12].

Contudo, verificou-se que a porcentagem de cobre adsorvido diminuiu com o aumento da temperatura, atingindo o valor de 28,74% a 60°C, para solução com Fe(III), e 47,22% na mesma temperatura, para solução com Fe(II). No caso do ferro, a porcentagem de adsorção aumentou de 1,78%, no caso do íon Fe(III), a 25°C para 4,99% a 60°C, e de 3,60% a 25°C para 8,92% a 60°C, para o íon Fe(II).

Morcali et al. [21] estudou a adsorção de cobre e zinco pela resina Lewatit TP 207 em ensaios em batelada, com soluções monoelementares, e verificou que a adsorção do cobre foi um processo endotérmico [21]. Gando-Ferreira et al. [22] verificaram o mesmo comportamento endotérmico que Morcali et al. [21] para a resina quelante Diaion CR 11, também de grupo funcional iminodiacetato [22].

De forma a elucidar a termodinâmica envolvendo a adsorção de cobre pela resina quelante Lewatit TP 207, os parâmetros ΔH° , ΔG° e ΔS° são utilizados a partir dos

valores obtidos da constante de equilíbrio (Equação 3, no qual q_e indica a quantidade de íons adsorvidos por massa (g) de resina no equilíbrio), conforme é apresentado na Equação 4. A partir do gráfico obtido pela relação $\ln Kc \times 1/T$, é possível obter a equação da reta dos pontos. A Equação 5 pode ser utilizada para calcular o ΔG° para cada temperatura.

$$Kd = \frac{q_e}{C_t} \times 1000 \quad (3)$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

Tabela 2 apresenta os valores de Kc para o cobre nas duas soluções estudadas, bem como os respectivos $\ln Kc$, em cada temperatura estudada. A partir dos pontos de $\ln Kc$ e $1/T$, elaborou-se o gráfico cuja equação da reta, apresentada na Tabela 3. Para calcular os valores de ΔH° , Kc e ΔS° , utilizou-se a Equação 4 e a equação da reta obtida (dados apresentados na Tabela 3) [16,21,23-26]. Os valores calculados para ΔH° do cobre para as soluções com Fe(III) e Fe(II) são, respectivamente, -13,82kJ/mol.K e -6,20kJ/mol.K, enquanto que os valores de ΔS° são -52,09J/mol e -24,81J/mol para soluções com Fe(III) e Fe(II), respectivamente.

Estes resultados mostraram que a recuperação de cobre a partir de soluções sintéticas de níquel laterítico foi exotérmica, tanto para solução preparada com Fe(III) quanto para solução preparada com Fe(II). A resina quelante adsorveu maior porcentagem de cobre para solução preparada com Fe(II) em todas as temperaturas estudadas, indicando que o íon Fe(III) ocupa mais sítios ativos na resina, além do fato de que a ordem de seletividade da resina passa a ser maior para o íon de cobre do que para o íon de ferro quando este último está presente no estado de oxidação +2.

Tabela 2. Valos de constante de equilíbrio – Kc e $\ln Kc$ - para adsorção de cobre nas temperaturas estudadas, em Kelvin

Temp. (K)	Const. de equilíbrio	Cu - Sol. com Fe(III)	Cu - Sol. com Fe(II)
298,15	Kc	0,49	0,61
	$\ln Kc$	-0,72	-0,49
	1/T	0,0034	0,0034
308,15	Kc	0,46	0,57
	$\ln Kc$	-0,77	-0,56
	1/T	0,0032	0,0032
318,15	Kc	0,32	0,53
	$\ln Kc$	-1,14	-0,64
	1/T	0,0031	0,0031
333,15	Kc	0,29	0,47
	$\ln Kc$	-1,25	-0,75
	1/T	0,0030	0,0030

Tabela 3. Equações da reta obtidas utilizando os valores contidos na Tabela 2

	Equação da reta
Cu - Fe(III)	$\ln Kc = 1661,9x - 6,2652$
Cu - Fe(II)	$\ln Kc = 744,93x - 2,984$

4 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi o estudo termodinâmico do cobre a partir de solução sintética de níquel laterítico utilizando resina quelante. A resina quelante utilizada neste estudo foi a Lewatit TP 207, de grupo funcional iminodiacetato, e os resultados mostraram que a recuperação do cobre foi desfavorecida com o aumento da temperatura, indicando que a reação de formação de quelatos entre resina e íon metálico é exotérmica.

Em todas as temperaturas estudadas, a recuperação do cobre foi maior para solução na presença de Fe(II) do que na presença de Fe(III).

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à CAPES (FAPESP - n° 2012/51871-9 e n° 2016/05527-5) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Crundwell FK, Moats MS, Ramachandran V, Robinson TG, Davenport WG. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals [Internet]. Oxford: Elsevier; 2011 [acesso em 17 jul. 2018]. 583 p. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080968094100012>
- 2 Abbasi P, McKeivitt B, Dreisinger DB. The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an Iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy*. 2016;2018(175):333-339. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.002>.
- 3 Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Silvas FPC, Tenório JAS, Dreisinger D, Espinosa DCR. Nickel and copper adsorption from acidic sulfate medium by ion exchange. In: *Proceedings of the Conference of Metallurgists Hosting World Gold & Nickel Cobalt*. Westmount: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum; 2017.
- 4 Vaughan J, Dieters C, Fu W, Byrne K. Properties of Lewatit® TP272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery. *Minerals Engineering*. 2016;88:2-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.005>.
- 5 Jackson E. *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. 1986 [acesso em 17 jul. 2018]. 266 p. Disponível em: <https://books.google.com/books?id=fPtsNAAACAAJ>
- 6 Havlík T. *Hydrometallurgy: principles and application*. Vol. 61. Cambridge: Cambridge International Science Publishing Limited; 2001 [acesso em 17 jul. 2018]. 551 p. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X01001785>
- 7 Moldoveanu S, David V. Solvent extraction. In: *Moldoveanu SC, David V. Modern sample preparation for chromatography*. Elsevier; 2015 [acesso em 17 jul. 2018]. p. 131-189. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444543196000062>
- 8 Abrão A. *Operações de troca iônica*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP; 2014. 201 p.
- 9 Inamuddin ML. Ion exchange technology I. Vol. 10. Netherlands: Springer; 2012 [acesso em 17 jul. 2018]. p. 350. Disponível em: http://www.degruyter.com/doi/10.1524/zpch.1957.10.5_6.350
- 10 Botelho Junior AB, Correa MMJ, Espinosa DCR, Tenório JAS. Influência do Fe(III) no lixiviado de rejeito de níquel no processo de troca-iônica. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2018;15:322-326. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1392>.
- 11 Botelho Junior AB, Espinosa DCR, Dreisinger D, Tenório JAS. Effect of pH to recover Cu(II), Ni(II) and Co(II) from nickel laterite leach using chelating resins. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2019;16:135-140. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191575>.
- 12 Jiménez Correa MM, Aliprandini P, Tenório JAS, Espinosa DCR. Precipitation of metals from liquor obtained in nickel mining. In: Kirchain, R. E., Blanpain, B., Meskers, C., Olivetti, E., Apelian, D., Howarter, J., et al., editors. *REWAS 2016*. Cham: Springer International Publishing; 2016. p. 333-338. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48768-7_52.
- 13 Jahromi PSA. *Application of an ion exchange loading correlation for nickel recovery from a ferrous containing solution*. Vancouver: The University of British Columbia; 2014.

- 14 Botelho Junior AB. *Recuperação de níquel e cobalto a partir de lixiviado de níquel laterítico utilizando resinas quelantes e processo de pré-redução*. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2019. <http://dx.doi.org/10.11606/D.3.2019.tde-25032019-091140>.
- 15 Botelho Junior AB, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR, Dreisinger D, Tenório JAS. Recovery of Cu(II) from nickel laterite leach using prereduction and chelating resin extraction: Batch and continuous experiments. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019;97:924-929. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.23306>.
- 16 Botelho Junior AB, Vicente AA, Espinosa DCR, Tenório JAS. Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin. *Separation Science and Technology*. 2019;1-11. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2019.1574828>.
- 17 Botelho Junior AB, Espinosa DCR, Dreisinger D, Tenório JAS. Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite leach solution using chelating resins and pre-reducing process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019;97:1181-1190. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.23359>.
- 18 Lanxess Energizind Chemistry. Product information - Lewatit® TP 207. USA: Lanxess Energizind Chemistry; 2011 [acesso em 17 jul. 2018]. 4 p. Disponível em: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-TP-207-L.pdf>
- 19 Zainol Z, Nicol MJ. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*. 2009;99:175-180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.004>.
- 20 Rudnicki P, Hubicki Z, Kołodyńska D. Evaluation of heavy metal ions removal from acidic waste water streams. *Chemical Engineering Journal*. 2014;252:362-373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.035>.
- 21 Morcali MH, Zeytuncu B, Baysal A, Akman S, Yucel O, Hakan M, et al. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2:1655-1662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.013>.
- 22 Gando-Ferreira LM, Romão IS, Quina MJ. Equilibrium and kinetic studies on removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ from aqueous solutions using a chelating resin. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172:277-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.105>.
- 23 Dinu MV, Comăniță ED, Drăgan ES. Kinetic study on heavy metals adsorption by iminodiacetate chelating resins. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2012;11:1587-1594.
- 24 Zainol Z, Nicol MJ. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. *Hydrometallurgy*. 2009;96:283-287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.11.005>.
- 25 Liu F, Li L, Ling P, Jing X, Li C, Li A, et al. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173:106-114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.044>.
- 26 Perez ID. *Recuperação de cobre de uma solução sintética baseada no licor de lixiviação atmosférica de minério limonítico de níquel por troca iônica utilizando a resina quelante Dowex XUS43605*. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2018.

Recebido em: 17 Jul. 2018

Aceito em: 12 Abr. 2019